

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月12日

REC'D 14 MAR 2003

V. PO

PCT.

出願番号

Application Number:

特願2002-172127

[ST.10/C]:

[JP2002-172127]

出願人

Applicant(s):

タイホー工業株式会社

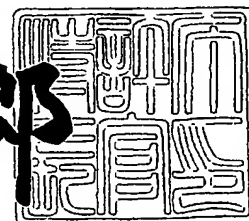
## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010610

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 T1P074

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09F 13/20

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本郷二丁目 35-16 コータス弓町 40  
2号

    【氏名】 仲矢 忠雄

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県海老名市国分北 1-33-15 レオパレス B  
P 246 A館 105号

    【氏名】 田島 晶夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県海老名市国分北 1-33-15 レオパレス B  
P 246 A館 102号

    【氏名】 犀川 知行

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県綾瀬市深谷 2228-1 レオパレスペアグレ  
イス 206号

    【氏名】 高野 伸二

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾一丁目 13-21

    【氏名】 山内 隆夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000108546

    【氏名又は名称】 タイホー工業株式会社

    【代表者】 小坂田 弘三

【代理人】

    【識別番号】 100087594

【弁理士】

【氏名又は名称】 福村 直樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012069

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722306

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

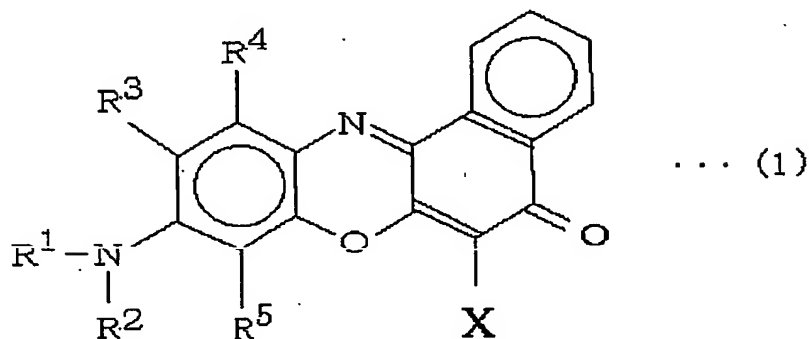
【発明の名称】 ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示される構造を有することを特徴とするナイルレッド系赤色発光化合物。

【化 1】



(但し、式中、 $R^1$ は、炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、また、 $R^1$ は  $R^3$  と共同して  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$  (ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$  における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$  及び  $R^7$  は水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一であっても相違していても良い。) を形成する。

$R^2$  は、炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、また、 $R^2$  は  $R^5$  と共同して  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$  (ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$  における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$  及び  $R^9$  は水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、 $R^8$  および  $R^9$  は、同一であっても相違していても良い。) を形成する。

$R^3$  は、水素原子、 $R^1$  と共同して形成される前記結合、又は、 $R^4$  と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

$R^4$  は、水素原子、又は  $R^3$  と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

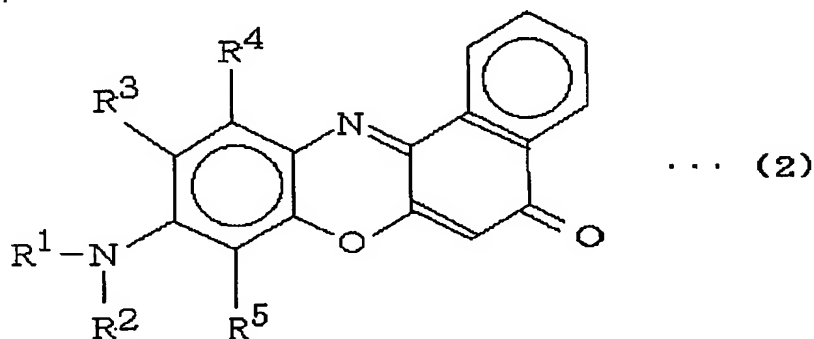
$R^5$  は、水素原子、又は前記  $R^2$  と共同して形成される前記結合を示す。

Xはハロゲン原子を示す。

【請求項2】

一般式(2)で示されるナイルレッド系色素化合物とハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする前記一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法。

【化2】



(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^6$ は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。)

【請求項3】

一対の電極間に、前記一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ナイルレッド系赤色発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、電気的エネルギーを印加すると深紅に近い赤色の発光が高輝度で可能なナイルレッド系赤色発光化合物、その新規な製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機電界発光素子(別に有機エレクトロルミネッセンス素子或いは有機EL素子とも称されている。)として種々の有機化合物が提案されている。

【0003】

しかしながら、赤色発光が可能で、発光輝度が高くて熱及び光等に安定な有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、高い発光輝度であり、及び／又はCIE色度におけるX座標が0.63を超える赤色発光が可能であり、熱及び光等に安定な有機系の赤色発光化合物、その製造方法およびその有機系赤色発光化合物を使用する発光素子を提供することにある。

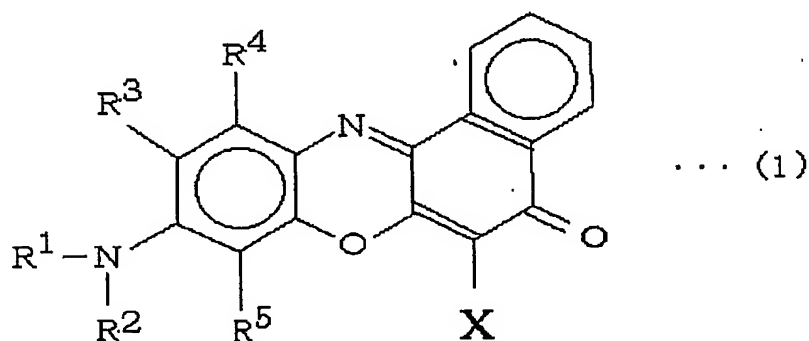
【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための第1の発明は、下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とするニルレッド系赤色発光化合物である。

【0006】

【化3】



【0007】

但し、式中、 $R^1$ は、炭素数1～5の低級アルキル基を示し、また、 $R^1$ は $R^3$ と共同して $-CH_2CH_2-CR^6R^7-$ （ただし、 $-CR^6R^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 $R^6$ および $R^7$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0008】

$R^2$  は、炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、また、 $R^2$  は  $R^5$  と共同して  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-$  (ただし、 $-\text{CR}^8\text{R}^9-$  における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$  及び  $R^9$  は水素原子又は炭素数 1～5 の低級アルキル基を示し、 $R^8$  および  $R^9$  は、同一であっても相違していても良い。) を形成する。

【0009】

$R^3$  は、水素原子、 $R^1$  と共同して形成される前記結合、又は、 $R^4$  と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

【0010】

$R^4$  は、水素原子、又は  $R^3$  と共同して隣接するベンゼン環を含んで形成されてなるナフタレン環を示す。

【0011】

$R^5$  は、水素原子、又は前記  $R^2$  と共同して形成される前記結合を示す。

【0012】

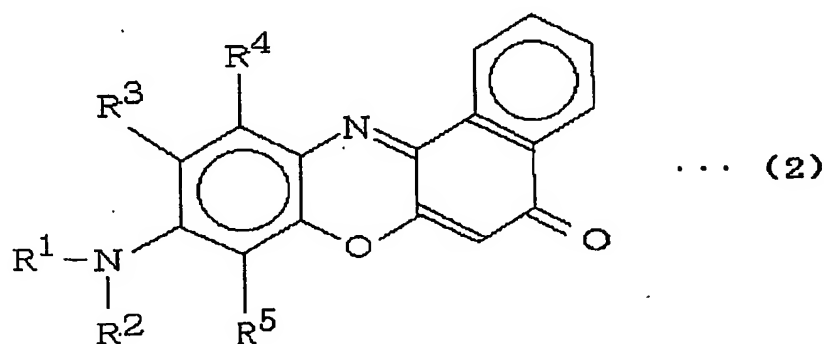
X はハロゲン原子を示す。

【0013】

前記課題を解決するための他の手段は、一般式 (2) で示されるナイルレッド系色素化合物とハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする前記一般式 (1) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法である。

【0014】

【化 4】



【0015】

但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は前記と同様の意味を示す。

【0016】

前記課題を解決するためのさらに他の手段は、一对の電極間に、前記一般式（1）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

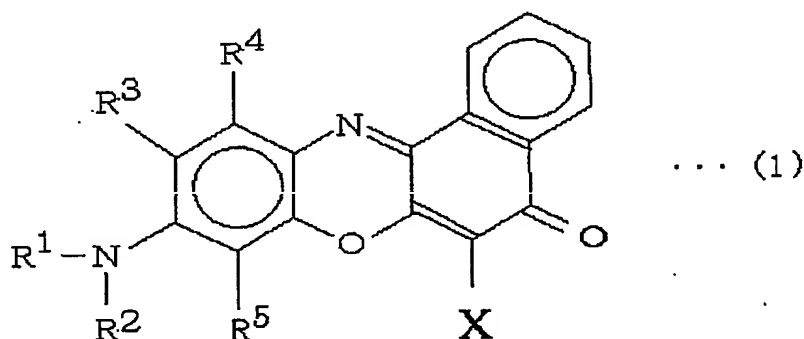
【0017】

【発明の実施の形態】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は一般式（1）で示される。

【0018】

【化5】



【0019】

一般式（1）中、 $R^1$ は、炭素数1～5の低級アルキル基であり得る。 $R^1$ にて示される低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基を挙げることができる。

【0020】

前記 $R^2$ は、炭素数1～5の低級アルキル基であり得る。 $R^2$ にて示される低級アルキル基としては、前記 $R^1$ の場合と同様である。 $R^1$ と $R^2$ とは、同じ低級アルキル基であっても、異なる低級アルキル基であっても良い。

【0021】

前記 $R^1$ は、 $R^3$ と共同して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-$ （ただし、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^6$ 及び $R^7$ は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 $R^6$ および $R^7$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。



【0022】

前記 $R^1$ 及び $R^2$ が低級アルキル基である場合に、好適な $-NR^1R^2$ として、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基、ブチル基等を挙げることができる。

【0023】

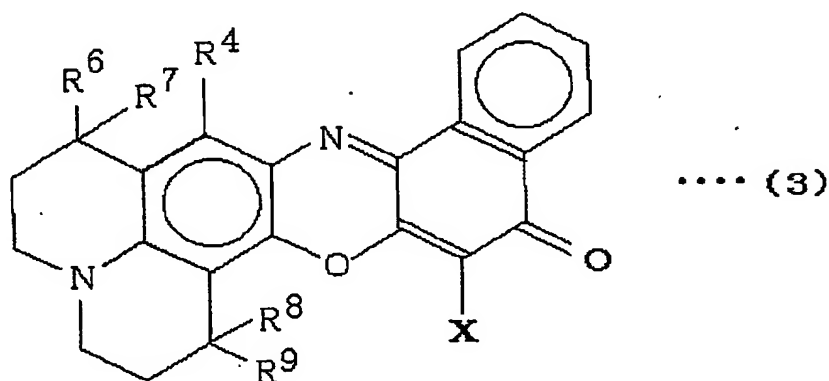
前記 $R^2$ は、 $R^5$ と共同して $-CH_2CH_2-CR^8R^9-$ （ただし、 $-CR^8R^9-$ における炭素はベンゼン環に結合し、 $R^8$ 及び $R^9$ は水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を示し、 $R^8$ および $R^9$ は、同一であっても相違していても良い。）を形成する。

【0024】

前記 $R^1$ が $R^3$ と共同して $-CH_2CH_2-CR^6R^7-$ であり、前記 $R^2$ が $R^5$ と共同して $-CH_2CH_2-CR^8R^9-$ であるときの一般式（1）は、一般式（3）で示すことができる。

【0025】

【化6】



【0026】

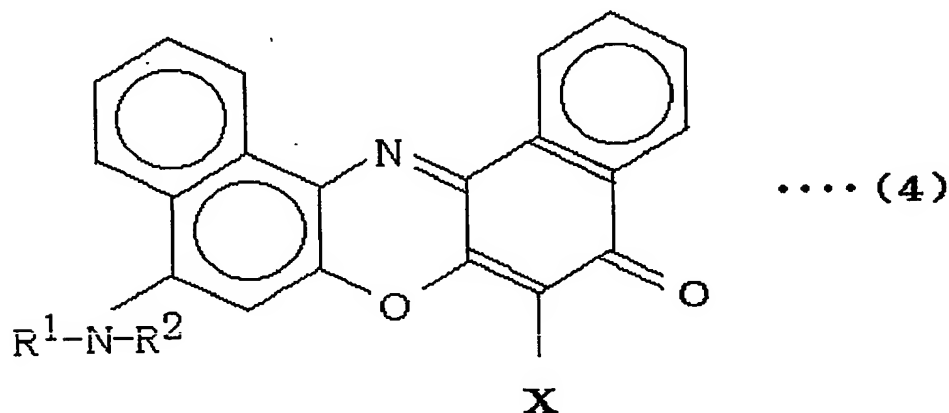
この一般式（3）における $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $X$ は、前記と同様の意味を示す。

【0027】

一般式(1)中、 $R^3$ および $R^4$ は、共に水素原子であり、又は共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成することができる。 $R^3$ および $R^4$ が共同して隣接するベンゼン環を含んでナフタレン環を形成してなる赤色発光化合物は、一般式(4)で示される。

【0028】

【化7】



【0029】

前記一般式(4)における $R^1$ 、 $R^2$ 及びArは、前記と同様の意味を表す。

【0030】

また前記一般式(1)におけるXとして、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を挙げることができる。

【0031】

一般式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、 $-NR^1R^2$ が電子供与性基であり、Xで示されるハロゲン原子が電子吸引性基であるから、ナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲が広がるので、僅かのエネルギーにより赤色発光が容易になるものと推察される。この発明にかかる新規ナイルレッド系赤色発光化合物は、 $R^1-N-R^2$ という電子供与性基がナイルレッド骨格における $\pi$ 電子雲に電子を供与すると言う構造により特徴付けられる。このナイルレッド系赤色発光化合物は、安定したナイルレッド骨格構造を有するので、化学的に安定と

なり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

【 0 0 3 2 】

一般式（１）で示されるナイルレッド系赤色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

【 0 0 3 3 】

すなわち、一般式（２）で示されるナイルレッド系化合物とハロゲン化剤とを反応させる。

【 0 0 3 4 】

ハロゲン化剤としては、芳香環上の水素をハロゲンに置換することのできる一般的な剤を使用することができる。ハロゲン化剤の具体例として、例えば、芳香環上の水素を塩素で置換する場合には塩化スルフリル、五塩化リン等を挙げることができる。また一般的に、芳香環上の水素をハロゲンで置換する場合にはN－ハロコハク酸イミド例えばN－ブロモコハク酸イミド、及びハロマロン酸ジアルキル例えばブロモマロン酸ジアルキル等を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

前記式（２）で示されるナイルレッド系化合物と前記ハロゲン化剤とは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が５以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常１００～２５０℃、好ましくは１００～１７０℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより目的とするナイルレッド系赤色発光化合物を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物は、単にナイルレッド系化合物と前記ハロゲン化剤とを加熱するだけで容易に製造されることができる。このような簡便なナイルレッド系赤色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

【 0 0 3 7 】

以下にこの発明に係る発光素子について説明する。

## 【0038】

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発光材料を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。

## 【0039】

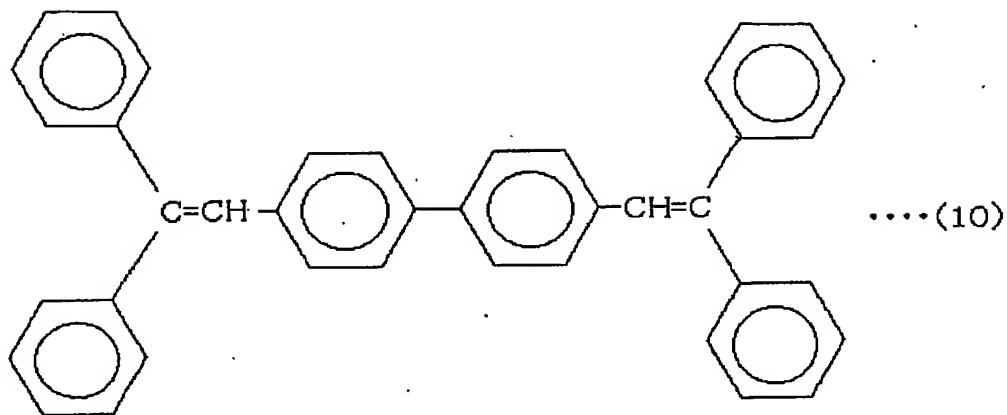
図1に示される発光素子は、その発光層3にこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物をバランス良く含有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、白色に発光する。白色発光させるためにこの発光層3に含有されるところの、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比は、各発光化合物の種類に応じて相違し、具体的には各発光化合物の種類に応じて適宜に決定される。またこの発光素子を赤色に発光させることを企図するのであれば、この発光層3にはこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有させるのがよい。また、この発光素子で白色及び赤色以外の任意の色の光を発光させることを企図するのであれば、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、青色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比を適宜に変更するのがよい。例えば、この発明に係る発光素子を白色に発光させるには、発光層におけるナイルレッド系赤色発光化合物と青色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、5～200：10～100：50～2000であり、好ましくは10～100：50～500：100～1000である。

## 【0040】

前記青色発光化合物としては、ジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物、スチルベン系青色発光化合物等を挙げることができる。好適なジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物としては、一般式(10)で示されるDPVB<sub>i</sub>等を挙げることができる。

## 【0041】

【化 8】

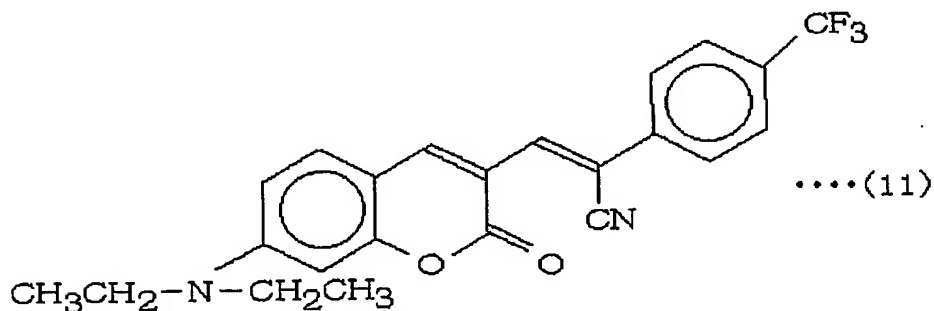


【0042】

前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、一般式（11）で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。

【0043】

【化 9】



【0044】

発光は、前記透明電極 2 と前記電極層 4 との間に電界が印加されると、電極層 4 側から電子が注入され、透明電極 2 から正孔が注入され、更に電子が発光層 3 において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネ

ルギーを光として放出する現象である。

【0045】

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面を、この発明に係る発光素子を使用して面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、特定の化学構造を有する赤色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

【0046】

上述したことから理解されるように、発光素子Aにおける発光層に、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物が含有されていて、青色発光化合物及び緑色発光化合物が含有されていないときには、この発光素子Aは鮮やかな赤色に発光する。

【0047】

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

【0048】

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の

基板を採用することができる。この基板 1 として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

この基板 1 が不透明であるときには、発光層に、青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光素子は、基板 1 とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板 1 が透明であるときには、発光素子の基板 1 側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

【 0 0 5 0 】

前記透明電極 2 としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層 3 にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極 2 は、ITO、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

【 0 0 5 1 】

この透明電極 2 は、前記基板 1 上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

【 0 0 5 2 】

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

【 0 0 5 3 】

発光層 3 は、赤色を発光させるときにはこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有し、また、白色を発光させるときには青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を含有する層である。この発光層 3 は、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又はナイルレッド系赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色

発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を前記透明電極 2 上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

## 【 0 0 5 4 】

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ（3-アルキレンチオフェン）、アリアルアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ $\alpha$ -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

## 【 0 0 5 5 】

前記高分子膜中におけるこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物の含有量、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物の総含有量は、通常、0.01～2重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。

## 【 0 0 5 6 】

前記高分子膜の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

## 【 0 0 5 7 】

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

## 【 0 0 5 8 】

前記発光層 3 が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には0.1～100nmである。蒸着膜の厚みが



小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

#### 【0059】

前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

#### 【0060】

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

#### 【0061】

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

#### 【0062】

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は、発光素子である多層型有機EL素子の断面を示す説明図である。

#### 【0063】

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a、3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してな

る。

【0064】

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

【0065】

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DPVB<sub>i</sub>層である。このDPVB<sub>i</sub>層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

【0066】

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び $\alpha$ -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 $\pi$ 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

【0067】

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

【0068】

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はA1q3を含有する。

【0069】

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

【0070】

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発

光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。

【0071】

図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

【0072】

図3に示される発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。

【0073】

この図3に示す発光素子Cは前記発光素子Bと同様である。

【0074】

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

【0075】

前記図1～4に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における赤色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

【0076】

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール（PVK）と、電子輸送性発光剤5～40%と、この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物0.01～20%（重量）とで形成されていると、青色発光が高輝度で起こる。

## 【0077】

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとAlq3とが含有されているのが好ましい。

## 【0078】

この発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を利用した赤色発光素子、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係るナイルレッド系赤色発光化合物を利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

## 【0079】

## 【実施例】

## （実施例1）

## ＜ナイルレッド系赤色発光化合物の合成＞

500mlのナスフラスコに、ナイルレッド5.0g（15.7mmol）、ブロモマロン酸ジエチル5.63g（23.6mmol）及び無水酢酸250mlを入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで135℃に加熱し、2.5時間かけて反応させた。エバポレータを用いて無水酢酸を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、ベンゼンを展開液として精製し、濃緑固体200mgを得た。この濃緑固体の融点は194～196℃であった。この濃緑固体のIRチャートを図5に、NMRチャートを図6に示す。この濃緑固体の元素分析結果を以下に示す。

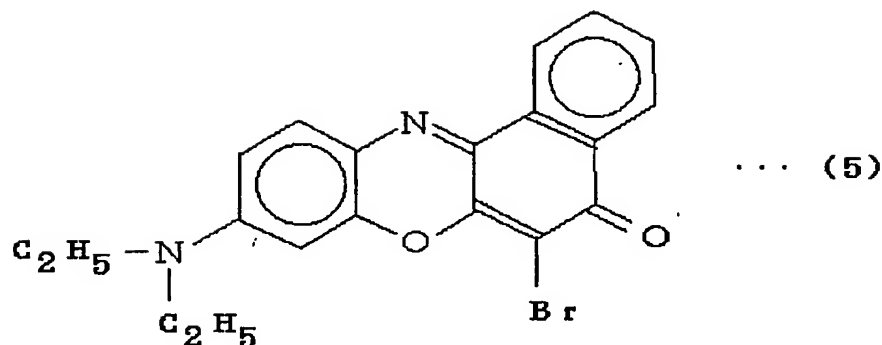
計算値 C:60.47 H:4.31 N:7.05 O:8.05 Br:20.11

測定値 C:59.19 H:4.24 N:6.43 O:8.36 Br:21.61

これらのデータから、この濃緑固体を以下の式（5）で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物と同定した。

【0080】

【化10】



【0081】

ベンゼンに式(5)で示される前記濃緑固体を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図7に示した。

【0082】

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	700nm
スキャンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図3から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、550～700nmに蛍光発光が見られる。

【0083】

<スピンコートによる発光層塗膜を有する発光素子>

5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70mg、2,5-ビス

(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (BND) 30 mg、及び前記実施例1で得られたところの式(5)で示される濃緑固体 0.15 mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5 mlになるように赤色発光化合物含有溶液を調製した。この赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器((株)エスエヌディ製、US-2)で超音波を20分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO基板(50×50 mm、ITO透明電極の厚み200  $\mu$ m、三容真空工業(株)製)をアセトンで10分間超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ(波長254 nm)で5分間UVを照射して洗浄した。スピコート(ミカサ(株)製、1H-D7)を用いて洗浄乾燥の終了したITO基板に、調製しておいた前記赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数1,500 rpm、回転時間3秒にてスピコートして乾燥厚が100  $\mu$ mとなるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で30分乾燥させた後に、真空蒸着装置(大亜真空技研(株)製、VDS-M2-46型)でアルミ合金(A1:Li=99:1重量比、(株)高純度化学研究所製)電極を、 $4 \times 10^{-6}$  Torrで約150 nmの厚みに蒸着し、図1に示される構造の赤色発光素子を製作した。

## 【0084】

この赤色発光素子は、(株)トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧20 V及び電流10.65 mAで輝度が1095.00 Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6642及び色度Yが0.3270の結果が得られた。

## 【0085】

## ＜蒸着による発光層を有する発光素子＞

ITO基板(50×50 mm、三容真空工業(株)製)をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ(セン特殊光源(株)製、波長254 nm)で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

## 【0086】

洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 $4 \times 10^{-6}$  torr以下の減圧下に、TPD層45nm、前記式（5）で示されるナイルレッド赤色発光化合物をAlq3に2%ドーピングしてなる層40nmをこの順に積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の赤色発光素子を製造した。

## 【0087】

この赤色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧16V及び電流33.81mAで輝度が84.38Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6717及び色度Yが0.3283の結果が得られた。

## 【0088】

## （実施例2）

## ＜ナイルレッド系赤色発光化合物の合成＞

500mlのナスフラスコに、ナイルレッド1.27g（4.0mmol）、N-クロロコハク酸イミド0.53g（4.0mmol）及び四塩化炭素200mlを入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで110℃に加熱し、2時間かけて反応させた。エバポレータを用いて四塩化炭素を溜去した。得られた固体をクロロホルム700mlに溶解し、得られたクロロホルム溶液をイオン交換水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。この脱水溶液をエバポレータで濃縮し、得られた固体をシリカゲルを充填したカラムに装填し、ベンゼンを展開液として精製し、黒色固体830mgを得た。この黒色固体の融点は220～222℃であった。この黒色固体のIRチャートを図8に、NMRチャートを図9に示す。この濃緑固体の元素分析結果を以下に示す。

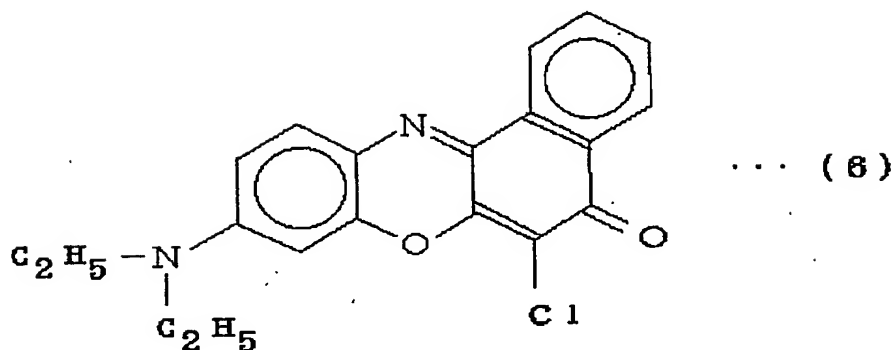
計算値 C:68.08 H:4.86 N:7.94 O:9.07 Cl:10.05

測定値 C:67.79 H:5.01 N:7.89 O:8.89 Cr:10.31

これらのデータから、この濃緑固体を以下の式（6）で示される構造を有するナイルレッド系赤色発光化合物と同定した。

【0089】

【化11】



【0090】

ベンゼンに式(6)で示される前記濃緑固体を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、前記実施例1におけるのと同様に蛍光スペクトルを測定し、得られたスペクトルを図10に示した。

【0091】

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	800nm
スキャンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図10から判るように、この実施例で得られたナイルレッド系赤色発光化合物は、550～700nmに蛍光発光が見られる。

【0092】

<スピンコートによる発光層塗膜を有する発光素子>

5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70mg、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND) 30mg、及び



前記実施例1で得られたところの式(6)で示される濃緑固体 0.3mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5mlになるように赤色発光化合物含有溶液を調製した。この赤色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器((株)エスエヌディ製、US-2)で超音波を20分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO基板(50×50mm、ITO透明電極の厚み200 $\mu$ m、三容真空工業(株)製)をアセトンで10分間超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ(波長254nm)で5分間UVを照射して洗浄した。スピスコータ(ミカサ(株)製、1H-D7)を用いて洗浄乾燥の終了したITO基板に、調製しておいた前記赤色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数1,500rpm、回転時間3秒にてスピスコートして乾燥厚が100 $\mu$ mとなるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で30分乾燥させた後に、真空蒸着装置(大亜真空技研(株)製、VDS-M2-46型)でアルミ合金(Al:Li=99:1重量比、(株)高純度化学研究所製)電極を、 $4 \times 10^{-6}$ Torrで約150nmの厚みに蒸着し、図1に示される構造の赤色発光素子を製作した。

## 【0093】

この赤色発光素子は、(株)トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧2.0V及び電流10.06mAで輝度が1215Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6129及び色度Yが0.3599の結果が得られた。

## 【0094】

## ＜蒸着による発光層を有する発光素子＞

ITO基板(50×50mm、三容真空工業(株)製)をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ(セン特殊光源(株)製、波長254nm)で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

## 【0095】

洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 $4 \times 10^{-6}$  torr以下の減圧下に、TPD層45nm、前記式（6）で示されるナイルレッド赤色発光化合物をAlq3に0.3%ドーピングしてなる層40nmをこの順に積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の赤色発光素子を製造した。

## 【0096】

この赤色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧13V及び電流38.53mAで輝度が361Cd/m<sup>2</sup>、色度Xが0.6489及び色度Yが0.3511の結果が得られた。

## 【0097】

## 【発明の効果】

この発明によると、従来得ることのできなかった、より深紅に近いピーク波長を有する赤色の発光が高輝度で可能な、新規物質であるところの、熱及び光に安定なナイルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

## 【0098】

この発明によると、白色に発光可能な素子を製造することのできる新規なナイルレッド系赤色発光化合物を提供することができる。

## 【0099】

この発明によると前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物を製造する工業的な製造方法を提供することができる。

## 【0100】

この発明によると、前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物を含有する発光層を有することにより、深紅に発光する発光素子、また前記新規なナイルレッド系赤色発光化合物と緑色発光化合物と青色発光化合物とを含有する発光層を有することにより、白色に発光する発光素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

図1は、この発明に係る一例としての発光素子を示す説明図である。

【図2】

図2は、この発明に係る他の例としての発光素子を示す説明図である。

【図3】

図3は、この発明に係るその他の例としての発光素子を示す説明図である。

【図4】

図4は、この発明に係る更に他の例としての発光素子を示す説明図である。

【図5】

図5は、実施例1において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物のIRチャートを示すチャート図である。

【図6】

図6は、実施例1において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物のNMRチャートを示すチャート図である。

【図7】

図7は、実施例1において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルを示すスペクトル図である。

【図8】

図8は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物のIRチャートを示すチャート図である。

【図9】

図9は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物のNMRチャートを示すチャート図である。

【図10】

図10は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例であるナイルレッド系赤色発光化合物の蛍光スペクトルを示すスペクトル図である。

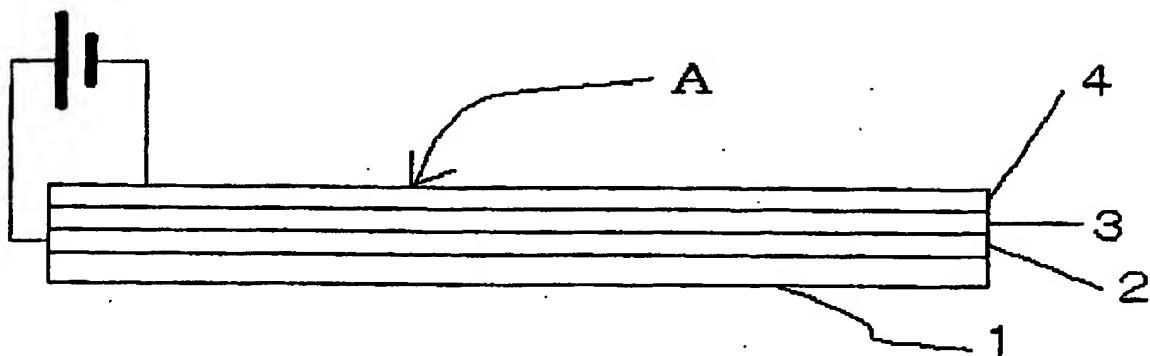
【符号の説明】

A, B, C・・・白色発光素子、1・・・基板、2・・・透明電極、3・・・発光層、4・・・電極層。

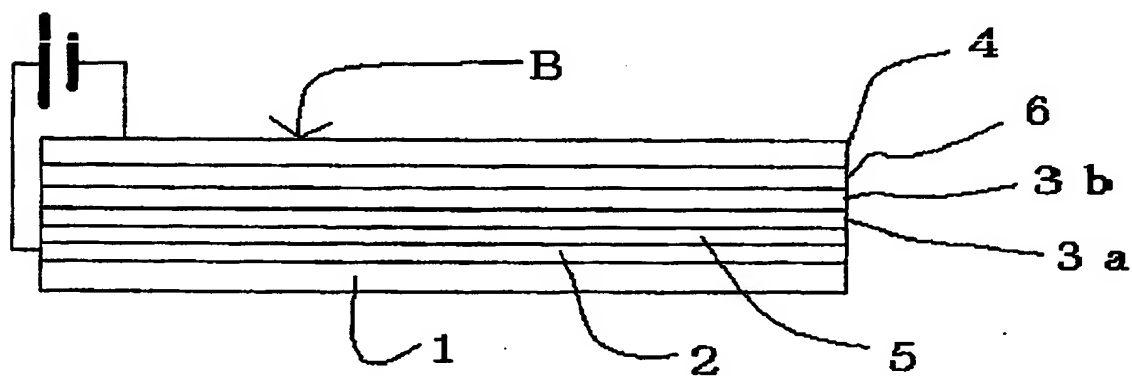
【書類名】

図面

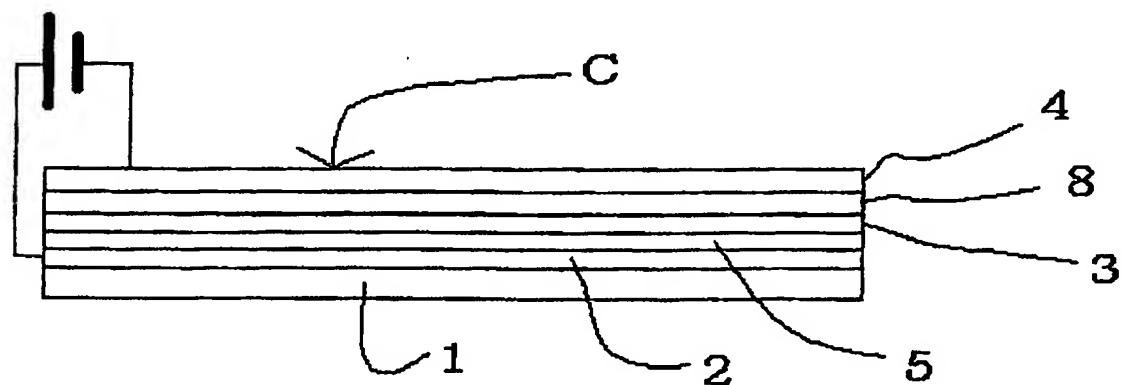
【図 1】



【図 2】

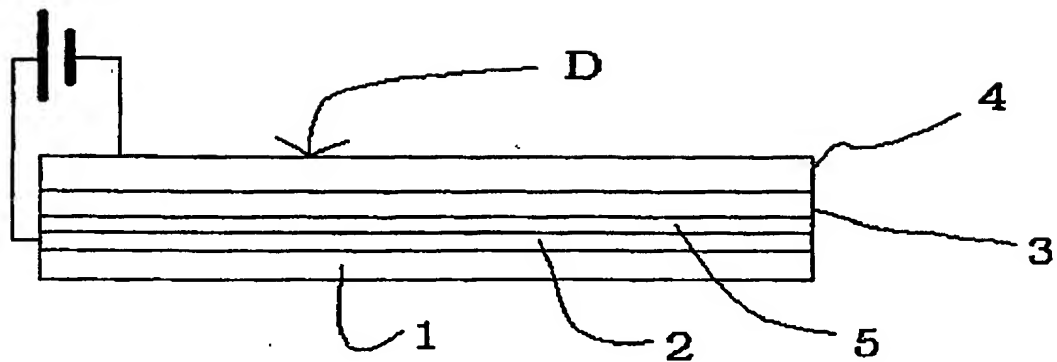


【図 3】



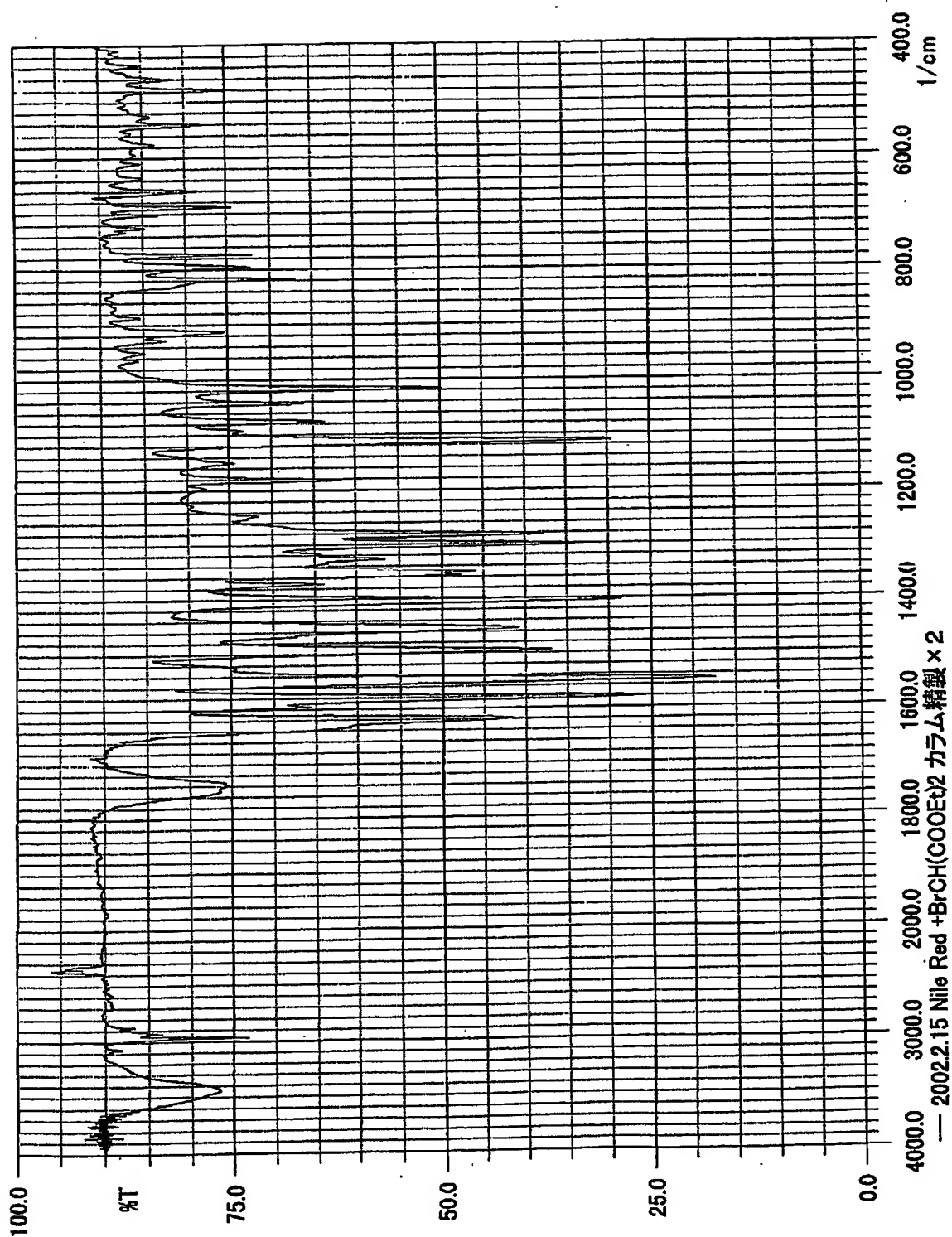
BEST AVAILABLE COPY

【図4】



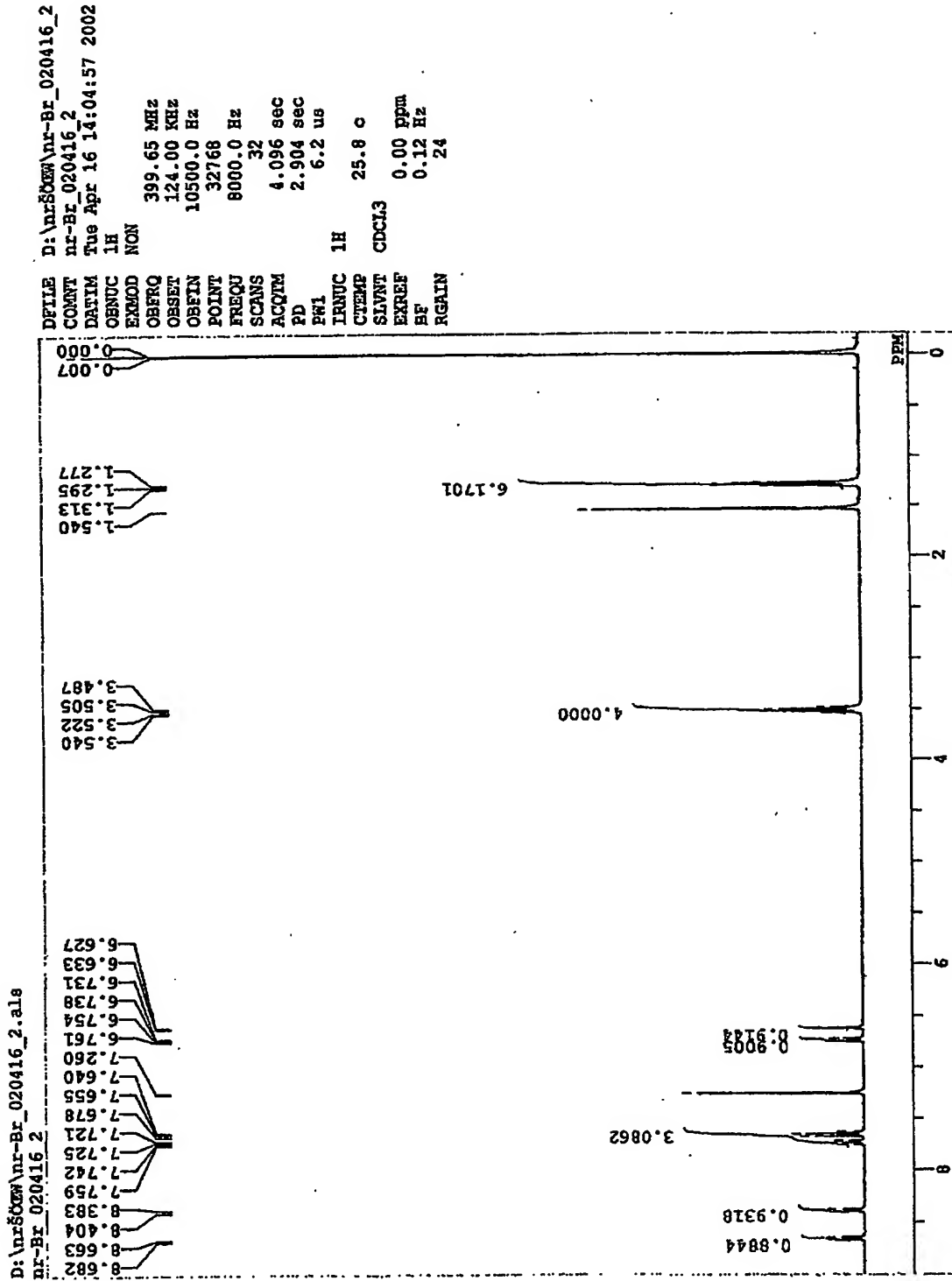
BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



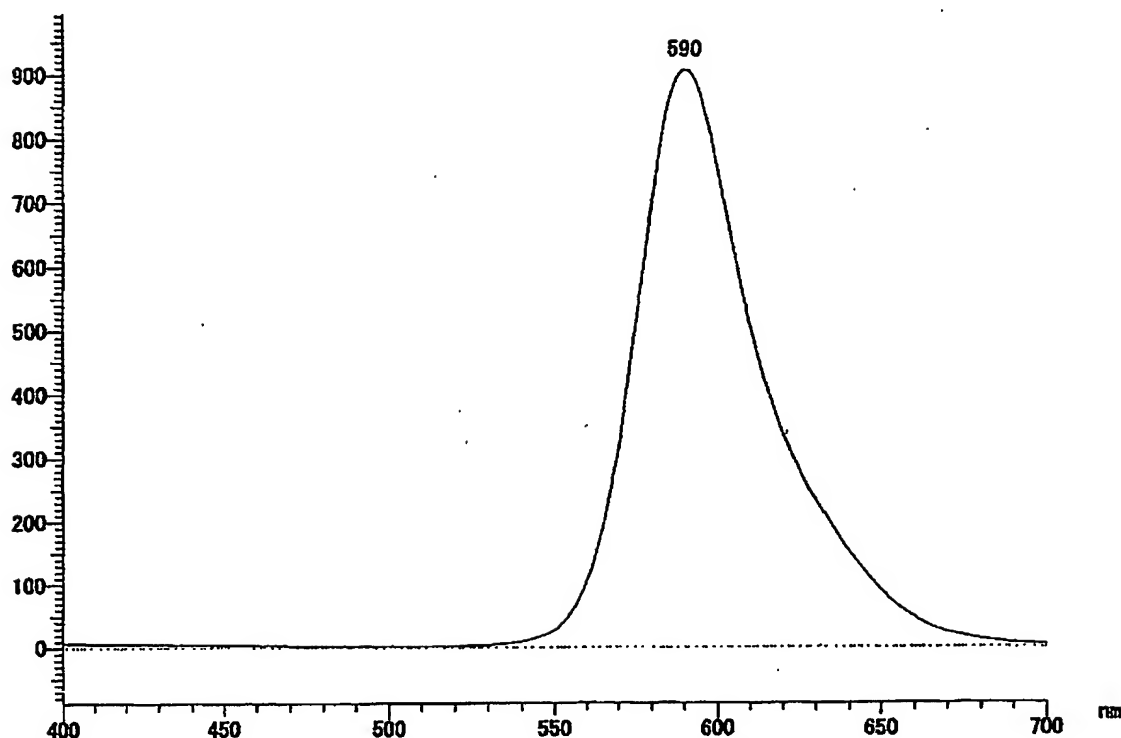
BEST AVAILABLE COPY

【図 6】



BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



サンプル: nr-Br (EM)  
 ファイル名: nr-Br in benzene.FDS  
 分析日時: 02/03/25 10:24:27  
 オペレータ: 既定  
 コメント: in benzene

光度計  
 モデル: F-4500 形分光蛍光光度計  
 シリアル No.:  
 ROM Ver.: 4000 05

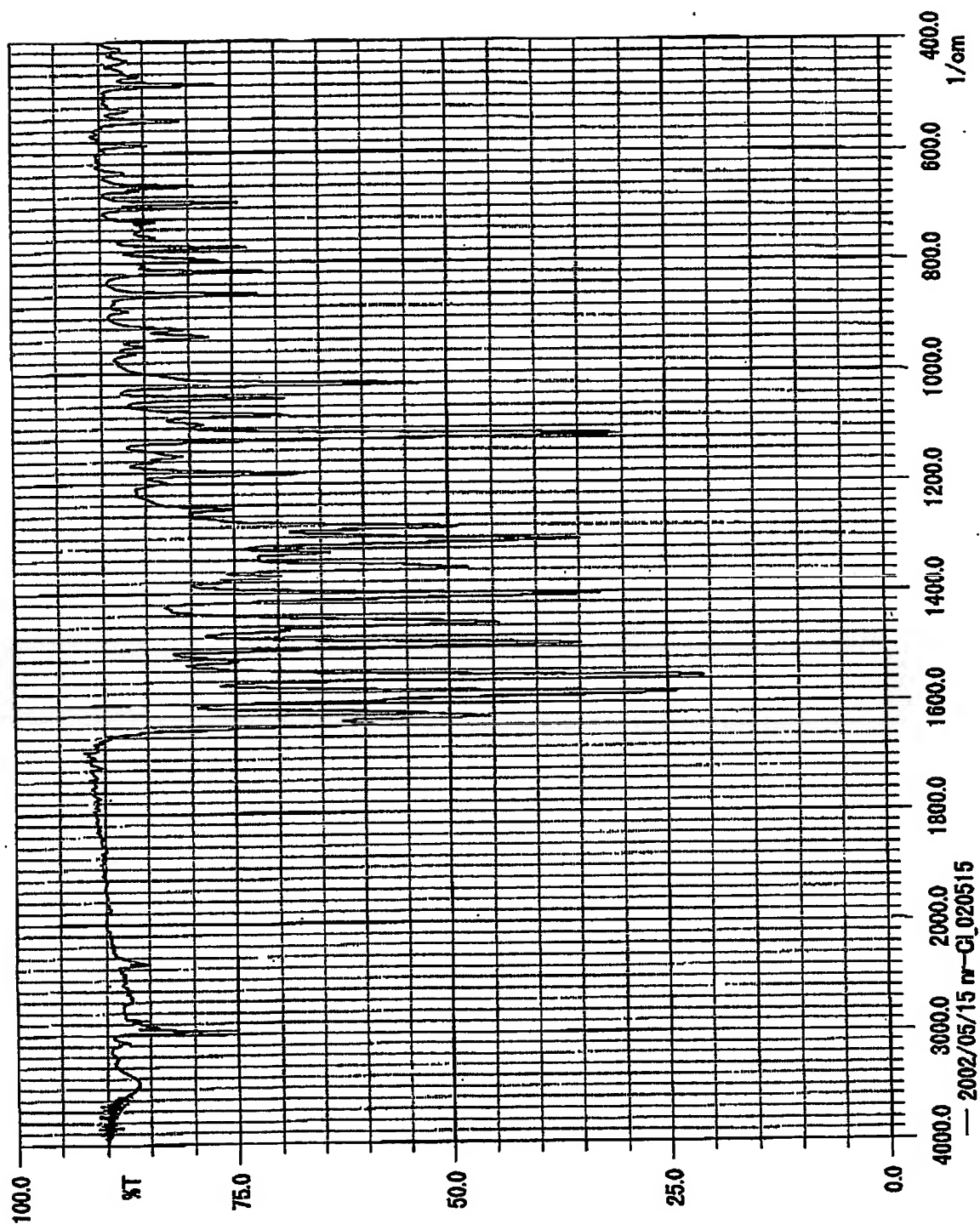
装置条件  
 測定モード: 波長スキャン  
 スキャンモード: 蛍光スペクトル  
 データモード: 蛍光  
 励起波長: 365.0 nm  
 蛍光開始波長: 400.0 nm  
 蛍光終了波長: 700.0 nm  
 スキャンスピード: 1200 nm/min  
 初期待ち時間: 0 s  
 励起側スリット: 5.0 nm  
 蛍光側スリット: 5.0 nm  
 検出器電圧: 700 V  
 レスポンス: 0.5 s  
 スペクトル補正: Off  
 シャッタ制御: Off

データ処理項目  
 スペクトル演算  
 スペクトル#1: 1.000 \* 3A-9EC\_H\_MB\_Saitin(EM) (DaTa04)  
 処理: minus  
 スペクトル#2: 1.000 \* 3A-9EC\_H\_MB\_Saitin(EM) (DaTa02)

BEST AVAILABLE COPY



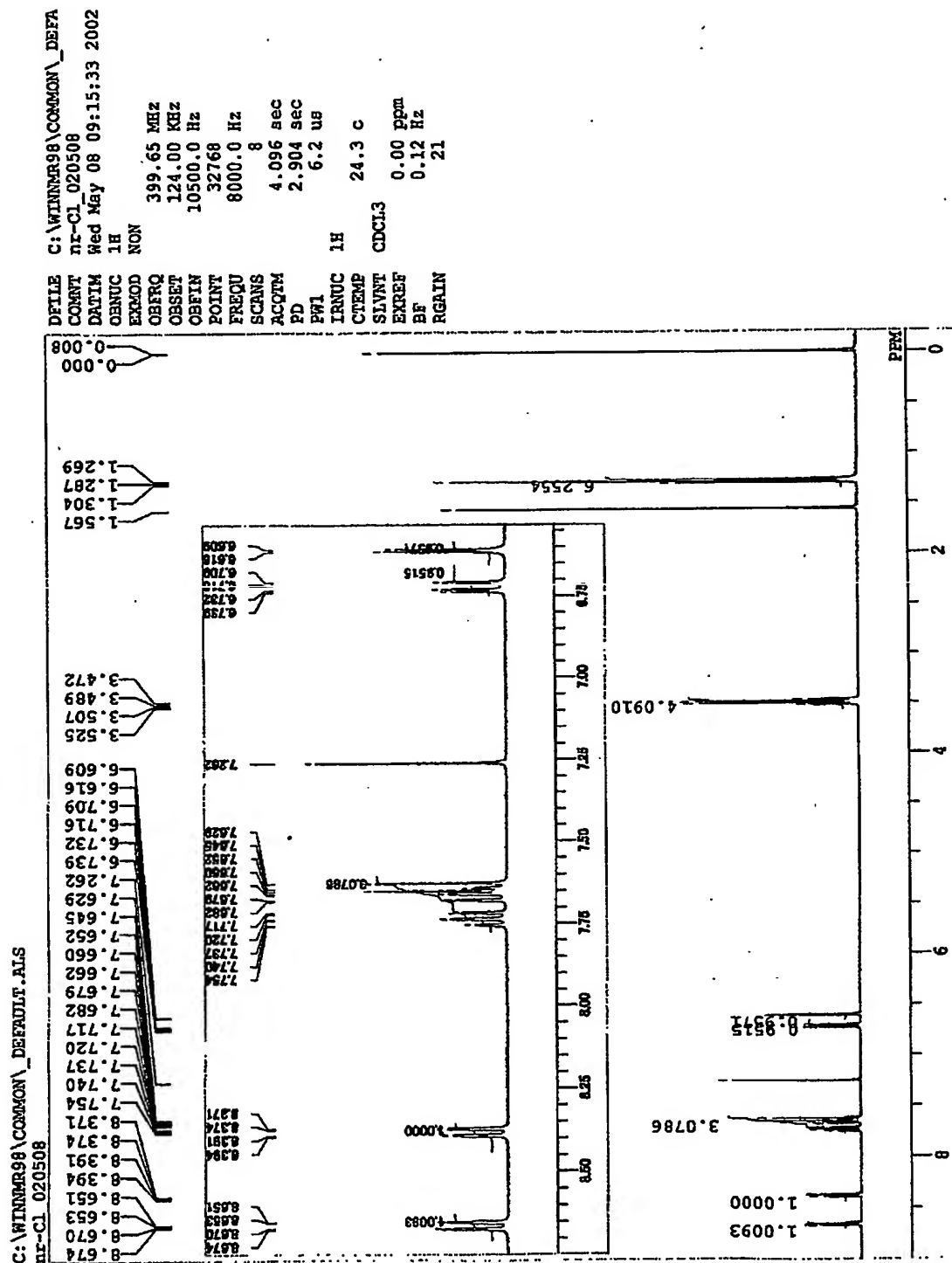
【図8】



— 2002/05/15 m-CI 020515

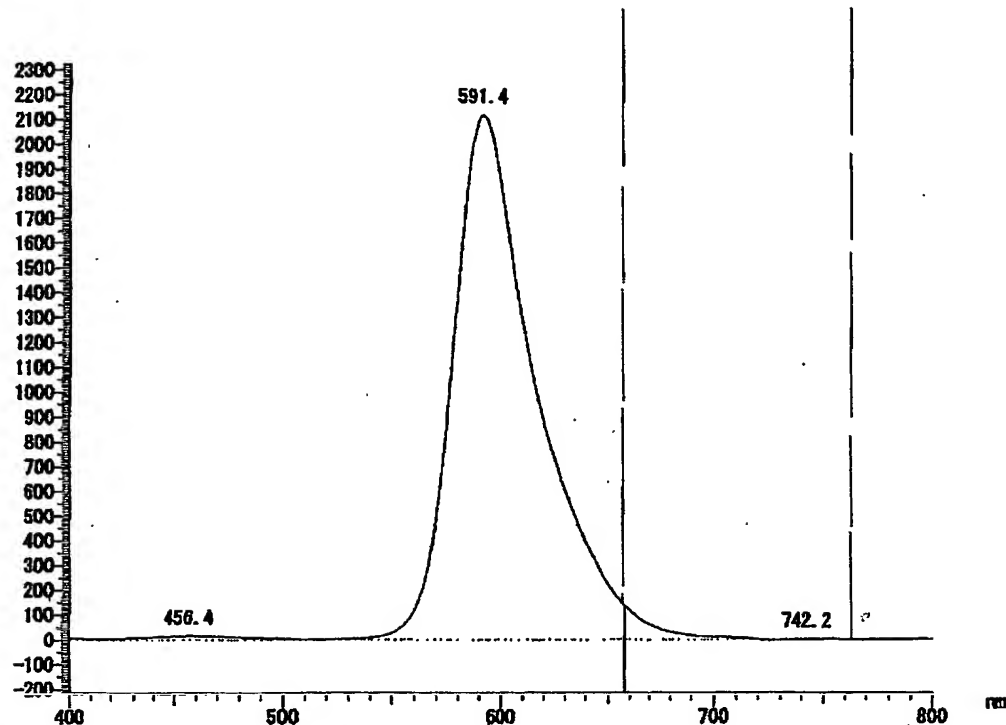
BEST AVAILABLE COPY

【図 9】



BEST AVAILABLE COPY

【図10】



サンプル: nr-CI\_in\_benzene (EM)  
 ファイル名: nr-CI\_in\_benzene.FDS  
 分析日時: 02/05/08 14:16:51  
 オペレータ: 既定  
 コント: 既定

光度計: F-4500 差分光量光度計  
 モデル: F-4500 差分光量光度計  
 シリヤ No.: 4000 05  
 ROM Ver.: 4000 05

装置条件:  
 測定モード: 波長スキャン  
 スキャンモード: 蛍光スキャン  
 データモード: 蛍光  
 励起波長: 365.0 nm  
 蛍光開始波長: 400.0 nm  
 蛍光終了波長: 800.0 nm  
 スキャンレート: 1200 nm/min  
 初期待ち時間: 0 s  
 励起側スリット: 5.0 mm  
 蛍光側スリット: 5.0 mm  
 検出器電圧: 700 V  
 レイアウト: 0.5 s  
 スキャン補正: Off  
 シフト制御: Off

データ処理項目  
 スキャン補正: 1.000 \* nr-CI\_in\_benzene (EM) (Data02)  
 処理: minus  
 スキャン補正2: 1.000 \* benzene (EM) (Data01)

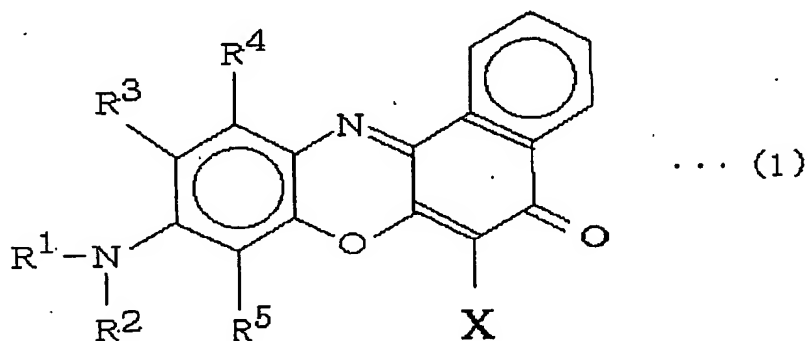
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色純度が大きく、大きな輝度で発光する、堅牢性の大きな赤色発光化合物、及び大きな輝度で発光可能な発光素子を提供すること。

【解決手段】 式(1)で示されるナイルレッド系赤色発光化合物、及び、この化合物を発光層に有する発光素子。



【選択図】 図 1

BEST AVAILABLE COPY

特2002-172127

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-172127
受付番号	50200856326
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 6月13日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月12日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000108546]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区高輪2丁目21番44号

氏 名

タイホー工業株式会社